

02.7.2004

日本国特許庁  
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

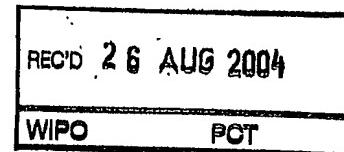
This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出願年月日  
Date of Application: 2003年 6月30日

出願番号  
Application Number: 特願 2003-188331

[ST. 10/C]: [JP 2003-188331]

出願人  
Applicant(s): 日本ゼオン株式会社  
株式会社トクヤマ

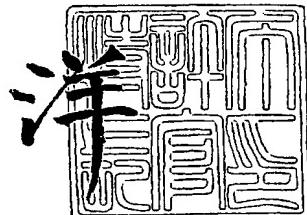


**PRIORITY DOCUMENT**  
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN  
COMPLIANCE WITH  
RULE 17.1(a) OR (b)

2004年 8月12日

特許庁長官  
Commissioner,  
Japan Patent Office

八月十二日



【書類名】 特許願  
【整理番号】 P020369  
【提出日】 平成15年 6月30日  
【あて先】 特許庁長官殿  
【国際特許分類】 C08J 3/00  
【発明者】  
【住所又は居所】 東京都千代田区丸の内二丁目 6番1号 日本ゼオン株式会社内  
【氏名】 唐渡 肇  
【発明者】  
【住所又は居所】 東京都千代田区丸の内二丁目 6番1号 日本ゼオン株式会社内  
【氏名】 引田 和浩  
【発明者】  
【住所又は居所】 東京都千代田区丸の内二丁目 6番1号 日本ゼオン株式会社内  
【氏名】 深堀 隆彦  
【発明者】  
【住所又は居所】 東京都千代田区丸の内二丁目 6番1号 日本ゼオン株式会社内  
【氏名】 千野 吉宏  
【発明者】  
【住所又は居所】 山口県徳山市御影町 1番1号 株式会社トクヤマ内  
【氏名】 渡辺 一孝  
【発明者】  
【住所又は居所】 山口県徳山市御影町 1番1号 株式会社トクヤマ内  
【氏名】 谷田部 修

**【発明者】**

【住所又は居所】 山口県徳山市御影町1番1号 株式会社トクヤマ内

【氏名】 杉村 恒俊

**【特許出願人】**

【識別番号】 000229117

【氏名又は名称】 日本ゼオン株式会社

**【特許出願人】**

【識別番号】 000003182

【氏名又は名称】 株式会社トクヤマ

**【代理人】**

【識別番号】 100097180

**【弁理士】**

【氏名又は名称】 前田 均

**【代理人】**

【識別番号】 100099900

**【弁理士】**

【氏名又は名称】 西出 真吾

**【選任した代理人】**

【識別番号】 100111419

**【弁理士】**

【氏名又は名称】 大倉 宏一郎

**【選任した代理人】**

【識別番号】 100117927

**【弁理士】**

【氏名又は名称】 佐藤 美樹

**【手数料の表示】**

【予納台帳番号】 043339

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1  
【物件名】 図面 1  
【物件名】 要約書 1  
【包括委任状番号】 0010863  
【フルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 シリカ含有ゴム組成物およびその製造方法

【特許請求の範囲】

【請求項1】 ゴムラテックスとシリカとの混合物を共凝固して得られるシリカ含有ゴムクラムのスラリーを、圧縮機能を有する脱水装置で脱水した後に、乾燥して成るシリカ含有ゴム組成物。

【請求項2】 さらにカチオン性物質を含有して成る請求項1記載のシリカ含有ゴム組成物。

【請求項3】 セチルトリメチルアンモニウムプロマイド（C<sub>12</sub>TAB）の吸着により測定したシリカの比表面積が40～230m<sup>2</sup>/gである請求項1又は2記載のシリカ含有ゴム組成物。

【請求項4】 さらに架橋剤を含有して成る請求項1～3のいずれかに記載の架橋性シリカ含有ゴム組成物。

【請求項5】 請求項4記載の架橋性シリカ含有ゴム組成物を架橋成形して成る架橋成形物。

【請求項6】 ゴムラテックスと、シリカの水分散液とを混合してゴムラテックスとシリカとの混合物を得る工程（A）、前記混合物中のゴムをシリカと共に凝固してシリカ含有ゴムクラムのスラリーを得る工程（B）、圧縮機能を有する脱水装置を用いて前記スラリーを脱水してゴムクラムを得る工程（C）、前記ゴムクラムを乾燥する工程（D）を含んで成るシリカ含有ゴム組成物の製造方法。

【請求項7】 前記脱水装置が、内部にスクリューが設置されたバレルを有する押出機である請求項6記載のシリカ含有ゴム組成物の製造方法。

【請求項8】 前記脱水装置が、プレス式脱水機である請求項6記載のシリカ含有ゴム組成物の製造方法。

【請求項9】 ゴムクラムの乾燥を減圧操作又は／及び加熱操作により行う請求項6～8のいずれかに記載のシリカ含有ゴム組成物の製造方法。

【請求項10】 ゴムクラムの乾燥を圧縮操作及び圧力開放操作により行う請求項6～8のいずれかに記載のシリカ含有ゴム組成物の製造方法。

【発明の詳細な説明】

### 【0001】

#### 【発明の属する技術分野】

本発明は、新規なシリカ含有ゴム組成物及びその製造方法に関し、詳しくは、耐摩耗性及び低燃費性等に優れ、タイヤトレッド用として好適なシリカ含有ゴム組成物に関する。

### 【0002】

#### 【従来の技術】

従来から、ゴムの補強用充填材として、カーボンブラックやシリカが広く使用されており、一般的には、バンバリーミキサー、ニーダー等の混練装置を用いてゴムに配合する乾式法が広く採用されている。近年、シリカを充填したゴム組成物は、カーボンブラックを充填したゴム組成物と比較して、自由に着色できしかも環境汚染性が少なく、耐引裂性に優れるばかりでなく、低燃費性と高グリップ性の両立が可能となることが見出され、タイヤトレッド用ゴム材料として注目されている。しかしながら、シリカは通常、表面がシラノール基に覆われ強い自己凝集性を持っているためにゴムとの親和性に乏しく、ゴム中に良好に分散させることは困難であった。

### 【0003】

そこで、ジエン系ゴムへのシリカの分散性を高めるために、ジエン系ゴムラテックスとシリカスラリーとを混合し、ゴムをシリカと共に凝固させるいわゆる湿式法により得られたジエン系ゴム組成物が提案されている。例えば、ジエン系ゴムラテックスとシリカスラリーとを均一混合させるのに、アルキルトリメチルアンモニウム塩等のカチオン系有機界面活性物質やカチオン性樹脂を用いる方法（特許文献1、特許文献2）、カチオン系物質及び多価金属塩を含む電解質水溶液を用いる方法（特許文献3）等が開示されている。またシランカップリング剤等で処理して疎水化されたシリカをジエン系ゴムラテックスやジエン系ゴムの有機溶剤溶液と混合し、共凝固させる方法が開示されている（特許文献4）。

### 【0004】

しかしこれらの方法によっても、ジエン系ゴム中へのシリカの分散は乾式法による混練混合に比べ良好にはなるものの、その後の工程で採用されている脱水、

乾燥方法ではゴム組成物の乾燥にエネルギーや時間がかかる上に、得られたジエン系ゴム組成物の補強性や耐摩耗性、タイヤトレッドに使用したときの低燃費性、湿潤路面でのグリップ性の改善効果は十分でなかった。

#### 【0005】

【特許文献1】 米国特許第4,482,657号公報

【特許文献2】 特開2001-213971号公報

【特許文献3】 特開2002-241507号公報

【特許文献4】 特開平10-231381号公報

#### 【0006】

##### 【発明が解決しようとする課題】

本発明の目的は、シリカの分散性が高められたシリカ含有ゴム組成物、該ゴム組成物の架橋成形物、及び該ゴム組成物の製造方法を提供することにある。

#### 【0007】

##### 【課題を解決するための手段】

本発明者等は、上記技術課題を解決すべく鋭意研究を行った結果、ゴムラテックスとシリカとの水分散液とを共凝固して得られるシリカ含有ゴム組成物であり、特定の装置を用いて脱水した後に、乾燥して得られるシリカ含有ゴム組成物を用いることにより、その機械的強度、及びタイヤに成形したときの低燃費性や湿潤路面でのグリップ性が向上することを見出し、本知見に基づいて本発明を完成させるに至った。

#### 【0008】

かくして本発明によれば、以下の発明1～10が提供される。

1. ゴムラテックスとシリカとの混合物を共凝固して得られるシリカ含有ゴムクラムのスラリーを、圧縮機能を有する脱水装置で脱水した後に、乾燥して成るシリカ含有ゴム組成物。
2. さらにカチオン性物質を含有して成る上記1記載のシリカ含有ゴム組成物。
3. セチルトリメチルアンモニウムプロマイド(CTAB)の吸着により測定したシリカの比表面積が $40 \sim 230 \text{ m}^2/\text{g}$ である上記1又は2記載のシ

シリカ含有ゴム組成物。

4. さらに架橋剤を含有して成る上記1～3のいずれかに記載の架橋性シリカ含有ゴム組成物。

5. 上記4記載の架橋性シリカ含有ゴム組成物を架橋成形して成る架橋成形物。

6. ゴムラテックスと、シリカの水分散液とを混合してゴムラテックスとシリカとの混合物を得る工程（A）、前記混合物中のゴムをシリカと共に凝固してシリカ含有ゴムクラムのスラリーを得る工程（B）、圧縮機能を有する脱水装置を用いて前記スラリーを脱水してゴムクラムを得る工程（C）、前記ゴムクラムを乾燥する工程（D）を含んで成るシリカ含有ゴム組成物の製造方法。

7. 前記脱水装置が、内部にスクリューが設置されたバレルを有する押出機である上記6記載のシリカ含有ゴム組成物の製造方法。

8. 前記脱水装置が、プレス式脱水機である上記6記載のシリカ含有ゴム組成物の製造方法。

9. ゴムクラムの乾燥を減圧操作又は／及び加熱操作により行う上記6～8のいずれかに記載のシリカ含有ゴム組成物の製造方法。

10. ゴムクラムの乾燥を圧縮操作及び圧力開放操作により行う上記6～8のいずれかに記載のシリカ含有ゴム組成物の製造方法。

#### 【発明の実施の形態】

##### 【0009】

(シリカ含有ゴム組成物)

本発明のシリカ含有ゴム組成物は、ゴムラテックスとシリカとの混合物を凝固して得られるシリカ含有ゴムクラムのスラリーを、圧縮機能を有する脱水装置で脱水した後に、乾燥して成るものである。

##### 【0010】

(ゴム)

上記ゴムラテックスに用いられるゴムは、目的とする用途に応じて適宜選択すればよく、具体的には、天然ゴム、イソブレンゴム、ブタジエンゴム、ステレン-ブタジエン共重合ゴム、アクリルニトリル-ブタジエン共重合ゴム、ステレン

－ブタジエン－イソプレン共重合ゴム、ブタジエン－イソプレン共重合ゴム、アクリロニトリル－スチレン－ブタジエン共重合ゴムなどのジエン系ゴム；クロロプレンゴム；ブチルゴム；アクリルゴムなどが挙げられる。これらのゴムは、ヒドロキシル基、カルボキシル基、アルコキシシリル基、アミノ基及びエポキシ基等を有していてもよい。これらのゴムは、単独で用いても、2種以上を組み合わせて用いてもよい。これらの中でも、特にタイヤ用途に用いる場合においては、耐摩耗性や低燃費性等のタイヤ性能を勘案すると、天然ゴム、イソプレンゴム、ブタジエンゴム、スチレン－ブタジエン共重合ゴムなどのジエン系ゴムを用いるのが好ましい。

### 【0011】

上記ゴムは、乳化重合法、溶液重合法、懸濁重合法、気相重合法等の方法により、それぞれ、ラテックス、有機溶媒溶液、スラリー又は固体状で得られるが、本発明においては、ラテックスで得られるもの以外は、転相法や粉碎～再溶解等によりラテックスにして用いることができる。これらの中でも、効率的にシリカを分散させるためには、乳化重合法で得られるラテックスを用いることが好ましい。

### 【0012】

乳化重合により上記ゴムを得る場合には、公知の乳化重合法によればよく、乳化重合に用いる乳化剤及び重合開始剤も公知のものを用いればよい。また、分子量調整剤としては、例えば、*t*－ドデシルメルカプタン、*n*－ドデシルメルカプタンなどのメルカプタン類、四塩化炭素、チオグリコール酸、ジテルペン、ターピノーレン、 $\gamma$ －テルピネン類などを用いることができる。

### 【0013】

乳化重合の温度は、使用する重合開始剤の種類によって適宜選択することができるが、通常0～100℃、好ましくは0～60℃である。重合様式は、連続重合、回分重合等のいずれの様式でも構わない。

重合反応停止の際の重合転化率は、重合体のゲル化を防止する観点から、85重量%以下とすることが好ましく、50～80重量%の範囲とすることがより好ましい。重合反応停止は、通常、上記所定の重合転化率に達した時点で、重合系

に重合停止剤を添加することによって行われる。重合停止剤としては、例えば、ジエチルヒドロキシルアミンやヒドロキシルアミン等のアミン系化合物；ヒドロキノンやベンゾキノンなどのキノン系化合物；亜硝酸ナトリウム、ソジウムジチオカーバメートなどが挙げられる。

#### 【0014】

重合反応停止後からラテックスを凝固するまでの間に反応溶液に老化防止剤を添加するのが好ましい。特にゴムクラムの脱水および乾燥を、後述する内部にスクリューを設置したバレルを有する押出機を用いて行う場合には、剪断による劣化を防止する観点から老化防止剤を必要量添加するのが好ましい。老化防止剤としては、例えば、2, 6-ジ-tert-ブチル-4-メチルフェノール、オクタデシル-3-(3', 3'-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネートやスチレン化フェノールなどのフェノール系老化防止剤；2, 4-ビス(オクチルチオメチル)-6-メチルフェノールなどのイオウ系老化防止剤；N-(1, 3-ジメチルブチル)-N'-フェニル-p-フェニレンジアミンなどのアミン系老化防止剤；2, 2, 4-トリメチル-1, 2-ジヒドロキノリンなどのキノリン系老化防止剤；ヒドロキノン系老化防止剤；リン系老化防止剤などが挙げられる。

これらの老化防止剤は単独で用いても、2種以上を組み合わせて用いてもよい。これらの老化防止剤の添加量は、ゴム100重量部に対し、通常0.05~1.0重量部、好ましくは0.08~6.0重量部、より好ましくは0.1~4.0重量である。また、重合反応停止後、得られたラテックスから必要に応じて未反応モノマーを除去するのが好ましい。

#### 【0015】

乳化重合における各单量体の使用量は、重合体における各单量体単位量が所望の含有量になるよう適宜選択される。スチレン-ブタジエン共重合ゴム、スチレン-ブタジエン-イソプレン共重合ゴム、アクリロニトリル-スチレン-ブタジエン共重合ゴム等のスチレン共重合ジエン系ゴムを用いる場合には、そのスチレン量は60重量%以下、好ましくは50重量%以下である。アクリロニトリル共重合ジエン系ゴムを用いる場合には、そのアクリロニトリル量は60重量%以下

、好ましくは55重量%以下である。ステレン量やアクリロニトリル量が多すぎると発熱性が大きくなり、低温脆化に劣る。

#### 【0016】

本発明に用いられるゴムのムーニー粘度 (ML<sub>1+4</sub>, 100°C) は、10 ~ 250の範囲が好ましく、30 ~ 200の範囲がより好ましい。

#### 【0017】

本発明においては、ゴムに、伸展油を混合することもできる。伸展油としては、ゴム工業において通常用いられているものが使用でき、パラフィン系、芳香族系、ナフテン系の石油系軟化剤；植物系軟化剤；脂肪酸などが挙げられる。石油系軟化剤の場合には、多環芳香族の含有量が3%未満であることが好ましい。この含有量は、IP346の方法（英国のTHE INSTITUTE PETROLEUMの検査方法）により測定される。

#### 【0018】

##### (シリカ)

本発明において用いられるシリカは特に制限されない。例えば、一般的に四塩化珪素を酸水素炎中で燃焼させて得られる乾式シリカ、珪酸アルカリを酸で中和することによって得られる湿式シリカ、テトラメトキシシランやテトラエトキシラン等の珪素のアルコキシドを酸性あるいはアルカリ性の含水有機溶媒中で加水分解することによって得られるゾルーゲル法シリカ、珪酸アルカリ水溶液を電気透析により脱アルカリすることによって得られるコロイダルシリカなどを用いることができる。これらのシリカは、単独でも、2種以上を組み合わせても使用できる。本発明においては、生産性に優れる湿式シリカが好ましく、その中でも特にゲルを経ないで得られる沈降シリカが好ましい。

#### 【0019】

上記シリカは、セチルトリメチルアンモニウムプロマイド (CTAB) の吸着により測定した比表面積が、40 ~ 230 m<sup>2</sup> / g であるのが好ましく、50 ~ 180 m<sup>2</sup> / g であるのがより好ましく、60 ~ 120 m<sup>2</sup> / g であるのが最も好ましい。

また、上記シリカは、窒素の吸着法により測定した比表面積 (SBET) が

50～250m<sup>2</sup>/gのものが好ましく、60～190m<sup>2</sup>/gのものがより好ましく、70～140m<sup>2</sup>/gのものが最も好ましい。

さらに、上記シリカは、ジブチルフタレート吸油量（以下、単に吸油量という）が100～250ml/100gのものが好ましく、110～210ml/100gのものがより好ましく、120～180ml/100gのものが最も好ましい。

### 【0020】

本発明においては、上記の比表面積及び吸油量を有するシリカを用いた場合、得られるシリカ含有ゴム組成物が引張強度や架橋成形物の耐摩耗性などに優れるため、タイヤとして使用した場合の補強性や低燃費性に優れる。

さらに、シリカの平均粒子径は特に限定されず、目的とする用途を勘案して適宜決定すればよい。一般的には、0.1～50μmの範囲が好ましい。上記平均粒子径を0.1μm以上にすることにより、シリカの自己凝集性による分散不良を防ぐことができ、得られるシリカ含有ゴム組成物の硬度に優れる。一方、平均粒子径を50μm以下とすることにより、ゴム中のシリカの分散が良好となり、十分な補強性や低燃費性が得られる。その中でも、タイヤに用いられる場合は、シリカの平均粒子径を1μm～30μmとするのが好ましい。

### 【0021】

シリカの粒子径の調整は、特に制限なく公知の方法が使用できる。例えば、ジエットミル、ポールミル、ナラミル、ミクロミル等を使用して、目的とする粒子径が得られるように適宜調整する乾式粉碎法；ディスパー、ホモジナイザー、高圧ホモジナイザー、コロイドミル等を使用して、目的とする粒子径が得られるように適宜調整する湿式粉碎法；などの方法が挙げられる。また、湿式粉碎法によりシリカの粒子径を調整する場合は、水、有機溶媒またはゴムラテックス中、もしくはこれらの混合溶液中にて調整することができる。

### 【0022】

#### (カチオン性物質)

本発明のシリカ含有ゴム組成物は、シリカの分散性をより向上させる目的で、カチオン性物質をさらに含んでいてもよい。カチオン性物質としては、米国特許

第4, 482, 657号に記載されているカチオン性物質等を用いることができるが、後述する本発明の脱水、乾燥方法に適用するにはカチオン性高分子であることが、作業上好ましい。

### 【0023】

カチオン性高分子は、水に溶解させた際に電離してカチオン性を示す高分子であれば何等制限なく使用することができる。具体的には、例えば、高分子主鎖もしくは側鎖に1～3級のアミノ基及び4級アンモニウム塩基を有する高分子が代表的である。このようなカチオン性高分子としては、例えば、1～3級のアミノ基やそのアンモニウム塩基、および4級のアンモニウム塩基を有するモノマーを重合して得られるものが好適に使用される。さらに、上記した効果を阻害しない範囲で、その他のモノマーと共に重合したものでもよい。

本発明においては、特に3級および4級のアンモニウム塩基を有するモノマーを重合して得られるものが、得られるジエン系ゴム組成物の補強性が良好になる点で好ましい。

### 【0024】

本発明において好適なカチオン性高分子を具体的に例示すると、ポリエチレンイミン、ポリビニルアミン、ポリビニルピリジン、ポリアミンスルホン、ポリアリルアミン、ポリジアリルメチルアミン、ポリアミドアミン、ポリアミノアルキルアクリレート、ポリアミノアルキルメタアクリレート、ポリアミノアルキルアクリルアミド、ポリエポキシアミン、ポリアミドポリアミン、ポリエステルポリアミン、ジシアンジアミド・ホルマリン縮合物、ポリアルキレンポリアミン・ジシアンジアミド縮合物等及びそれらのアンモニウム塩、更に、ポリジアリルジメチルアンモニウムクロライド、ポリメタクリル酸エステルメチルクロライド等の4級アンモニウム塩基を有した高分子を挙げることができる。これらのうち、ポリエチレンイミン、ポリアリルアミン、ポリジアリルメチルアミン、ポリエポキシアミン、及びそれらのアンモニウム塩が特に好ましい。

### 【0025】

上記カチオン性高分子の重量平均分子量は、好ましくは1,000～1,000,000、より好ましくは2,000～900,000、最も好ましくは3,

000～800,000である。上記重量平均分子量を1,000以上にすることにより、得られるシリカ含有ゴム組成物において、引張強度や耐摩耗性などの補強性改善効果が大きくなり、また、上記重量平均分子量を1,000,000以下にすることにより、ゴム中でのシリカ分散性が良好となる。これらのカチオン性高分子は、単独で、あるいは2種類以上を組み合わせて使用することができる。これらカチオン性物質のゴム組成物への配合量は、シリカ100重量部に対し、0.1～7.5重量部、好ましくは0.5～7重量部、より好ましくは1～6重量部である。

### 【0026】

#### (製造方法)

本発明においては、上記のゴムラテックスとシリカとの混合物は、ゴムラテックスとシリカの水分散液とを混合して得られるものが好ましい。また、前記ゴムラテックス中のゴムを、シリカの水分散液中のシリカと共に凝固するのが、補強性、低燃費性に優れるシリカ分散性の向上したシリカ含有ゴム組成物が得られる点で好ましい。

### 【0027】

すなわち、本発明のシリカ含有ゴム組成物の製造方法は、ゴムラテックスとシリカの水分散液とを混合してゴムラテックスとシリカとの混合物を得る工程（A）、前記混合物中のゴムをシリカと共に凝固してシリカ含有ゴムクラムのスラリーを得る工程（B）、圧縮機能を有する脱水装置を用いて前記スラリーを脱水してゴムクラムを得る工程（C）、前記ゴムクラムを乾燥する工程（D）、を含んで成ることを特徴とする。

### 【0028】

工程（A）は、上記ゴムラテックスにシリカを混合する工程であり、シリカを水分散液にして該ゴムラテックスと混合することを特徴とする。この工程（A）において、例えば珪酸アルカリと酸との中和反応によって得られたシリカを、乾燥することなくスラリー状あるいは湿ケーケ状の形態で水に分散せしめて調製されたシリカの水分散液をゴムラテックスと混合するのがより好ましい。このように、乾燥工程を経ないでシリカを水に分散させる方法を採用することにより、使

用できるシリカの選択性が広がり、また、乾燥時のシリカの熱収縮による自己凝集等を避けられることによりシリカのゴム中への分散性を向上させることができる。

### 【0029】

上記方法において、前述したカチオン性物質を配合する場合には、

- (1) ゴムラテックスとシリカ水分散液とを混合後、カチオン性物質をそのまま／あるいは水溶液として混合する方法、または、カチオン性物質の水溶液にゴムラテックスとシリカ水分散系の混合液を混合する方法、
- (2) シリカとカチオン性物質とを水中で混合して水分散液とし、これにゴムラテックスを混合する方法、
- (3) ゴムラテックス、シリカ水分散液及びカチオン性物質を同時に混合する方法、などが挙げられる。中でも上記(2)の方法がクラムの弾力性などに優れ、効果的に本発明の方法で脱水ができるため最も好ましい。

### 【0030】

上記ゴムラテックス中のゴムの濃度は、特に限定されず、目的、用途に応じて適宜設定すればよい。通常は1～80重量%、好ましくは3～55重量%、特に好ましくは5～30重量%の範囲である。この範囲にあるときに凝固時のクラム粒径等の制御がし易い。

### 【0031】

上記工程(A)において、ゴムラテックスへのシリカ水分散液の配合量は、特に限定されず、目的とする用途に応じて適宜決定されればよいが、ゴムラテックス中のゴム100重量部に対してシリカ重量で10～120重量部が好ましく、20～100重量部がより好ましく、30～90重量部が最も好ましい。上記範囲内である場合に、得られるシリカ含有ゴム組成物の補強性や低燃費性が良好となる。また上記範囲を外れると、得られるクラムがゴム性状にならず、さらに本発明の方法で脱水するとペースト状となってしまい効率よく脱水できない。

なお、上記水分散液中のシリカの濃度は、通常は、1～40重量%のものが好適に使用される。この範囲にあるときにシリカ水分散液の流動性がよくなり、共凝固の制御性がよく、均一なシリカ含有ゴム組成物を得ることが出来る。

### 【0032】

工程（B）は、工程（A）で得られたゴムラテックスとシリカとの混合物を用い、ゴムラテックス中のゴムをシリカと共に凝固することを特徴とする。このように、シリカを取り込みつつゴムを凝固することにより、ゴム中のシリカの分散性をより向上させることができる。この工程（B）において、凝固時の系のpHは、3.5～11.0とするのが好ましく、ゴムラテックスの添加量が過剰であるとpHが上昇するため酸及び／又は塩を添加してpHを調整するのが好ましい。酸及び塩としては、硫酸、磷酸、塩酸などの無機酸；蟻酸、酢酸、酪酸などの有機酸；硫酸アルミニウムなどのルイス酸；などの酸、塩化ナトリウム、塩化カルシウムなどの塩等が挙げられる。

本発明のゴム組成物に伸展油を配合する場合には、伸展油を乳化させたオイルエマルションを、凝固開始前に系中に添加するのが好ましく、あらかじめゴムラテックスと混ぜておくことがより好ましい。

凝固温度は、10℃～90℃が好ましく、20℃～80℃がより好ましい。共凝固の方法は特に制限なく、一般的には、プロペラ、ディスパー、ホモジナイザー等の一般的な分散装置を用いて混合する方法が採用される。

### 【0033】

工程（C）は、工程（B）で得られたシリカ含有ゴムクラムのスラリー、すなわち、シリカを含有するゴムのクラム（粒状物又は塊状物）及び凝固液（水溶液）の混合物を、圧縮機能を有する脱水装置を用いて脱水することを特徴とする。上記のシリカ含有ゴムクラムのスラリーを、圧縮機能を有する脱水装置を用いて脱水することにより、従来法では達成できなかったレベルにまでシリカの分散性を高めることができ、その結果、得られるシリカ含有ゴム組成物に、機械的強度及びタイヤ成形時の低燃費性やグリップ性等の優れた特性を付与することができる。

工程（C）においては、前記脱水装置による脱水効率を挙げるため、上記スラリーを篩等によりろ過して凝固液の一部を予め除去しておくのが好ましい。ろ過後のクラムの含水率は、通常、40重量%以上であるが、ろ過により、含水率を、80重量%以下にしておくのが好ましく、75%以下がより好ましく、65%

以下が特に好ましい。この範囲であるときに良好に脱水できる。

#### 【0034】

(圧縮機能を有する脱水装置)

工程（C）に用いる圧縮機能を有する脱水装置は、上記クラムを圧縮することにより凝固液を搾り出すことが可能な機能を有するものであれば特に制限はなく、たとえば、内部にスクリューが設置されたバレル（バレル壁面とスクリューフライト間でクラムを圧縮する）を有する装置、プレス型（一定の体積のキャビティ内にクラムを封入して圧縮する）を有する装置、ロール（一定のクリアランスのロール間にクラムを通過させて圧縮する）を有する装置、などを用いることができる。特に、上記脱水装置として、（1）内部にスクリューが設置されたバレルを有する押出機、（2）プレス式脱水機、などを用いることが好ましい。

#### 【0035】

工程（C）においては、これらの脱水装置に上記クラムを投入して脱水する。投入するクラムの温度は特に限定されず、凝固温度と同等であってもよく、冷却し、周囲の温度と同等にしてもよい。クラムの脱水は、上記装置を2種以上組み合わせて行ってもよい。

#### 【0036】

上記脱水装置にて脱水した後のクラムの含水率は、好ましくは0～50重量%、より好ましくは3～40重量%、特に好ましくは5～30重量%である。含水率が高過ぎる場合は、効果的に脱水されていないことを示し、クラムがペースト状になる場合があり、その後の乾燥工程が困難になる。脱水直後のクラムの温度は、好ましくは20～180℃、より好ましくは40～150℃、特に好ましくは60～130℃である。この範囲にあるときに効果的に脱水することができ、得られるゴム組成物の引張強度や耐摩耗性などの補強性、タイヤにしたときの低燃費性が良好となる。

#### 【0037】

工程（D）は、工程（C）で脱水されたゴムクラムを乾燥する工程である。乾燥は、上記脱水後のクラムに、減圧、加熱、遠心及び圧縮の少なくともいずれかの操作をさらに施すことにより行うのが好ましく、減圧又は加熱のいずれかの操

作を少なくとも施すのがより好ましく、双方を施すのが最も好ましい。これらの操作は、上記脱水装置に付帯する装置で行っても、別途行ってもよい。

脱水後のクラムを、前述した、加熱、減圧、遠心及び圧縮の少なくともいずれかの操作により乾燥する具体的な方法としては、（1）脱水クラムを減圧下又は／及び加熱下におくことにより乾燥する方法、（2）脱水クラムに、圧縮操作及び圧力開放操作を交互に施すことにより乾燥する方法、などが挙げられる。

#### 【0038】

上記（1）の方法としては、真空乾燥または熱風乾燥が挙げられる。この方法によりクラムを乾燥する場合には、脱水後の互着したクラムをカッターや粉碎機等を用いて細かく切斷、粉碎してから真空乾燥または熱風乾燥にて乾燥するのが好ましく、これによりクラムの乾燥時間を短縮することができる。真空乾燥機または熱風乾燥機にて乾燥するときの乾燥温度は、好ましくは50～200℃、より好ましくは60～150℃、特に好ましくは70～120℃である。乾燥温度がこの範囲にあるときに、効果的に乾燥することができ、得られるゴム組成物の劣化や発火等が防止でき、引張強度や耐摩耗性などが良好となる。

#### 【0039】

真空乾燥機または熱風乾燥機にて乾燥した後の含水率は、好ましくは5重量%以下、より好ましくは3重量%以下、特に好ましくは1重量%以下である。乾燥後の含水率が高過ぎる場合、袋詰めしたゴム組成物に結露が生じたり、ゴム組成物に各種配合剤を押出機等で混合する際にスコーチしたりする場合がある。

#### 【0040】

上記（2）の方法としては、脱水後のクラムを、例えば脱水に用いたのと同様の、内部にスクリューを設置したバレルを有する押出機に供給し、排出時にエクスパンジョンさせることでクラムに残留する液体を排出させて乾燥する方法が挙げられる。ここで、エクスパンジョンとは、クラムをバレル内で圧縮し、バレル外に排出するときに圧力を急激に開放することにより、断熱膨張によりクラムを乾燥させる方法のことである。

また、上記（1）及び（2）の方法を組み合わせた方法として、加圧部および減圧部を有し、内部にスクリューが設置されたバレルを有する押出機に脱水後の

クラムを供給することによりクラムを乾燥する方法が挙げられる。これらの方法で得られるシリカ含有ゴム組成物は、引張強度や耐摩耗性などの補強性や低燃費性が良好となる。

上記の押出機にて乾燥するときの乾燥温度は、好ましくは80～220℃、より好ましくは100～200℃、特に好ましくは120～180℃である。乾燥温度がこの範囲にあるときに、効果的に乾燥することができ、得られるゴム組成物の劣化や発火等が防止でき、引張強度や耐摩耗性などの補強性や低燃費性が良好となる。

また、脱水に用いる押出機と乾燥に用いる押出機とは直接結合していてもよく、分割し、脱水したクラムを乾燥に用いる押出機に投入してもよい。

上記の押出機にて乾燥した後のゴムクラムの含水率は、好ましくは10重量%以下、より好ましくは5重量%以下、特に好ましくは3重量%以下である。押出機にて乾燥した後に、さらに真空乾燥機または熱風乾燥機にて乾燥し、含水率を低下させることができる。

#### 【0041】

上記方法により最終的に得られるシリカ含有ゴム組成物の含水率は、好ましくは5重量%以下、より好ましくは3重量%以下、特に好ましくは1重量%以下である。乾燥後の含水率が高過ぎる場合、袋詰めしたゴム組成物に結露が生じたり、ゴム組成物に各種配合剤を押出機等で混合する際に焼けが生じたりする場合がある。

#### 【0042】

本発明においては、乾燥後のシリカ含有ゴム組成物は、ブロック状、シート状及びペレット状等で得ることができるが、乾燥後に各種配合剤を混合するときの動力負荷を低減させるためにシート状又はペレット状で得るのが好ましい。

#### 【0043】

本発明において、乾燥工程に上記押出機を用いる場合、オルガノポリシロキサンやポリエーテル系重合体を乾燥前にゴムクラムに添加してもよい。ゴムクラムの含水率が低下すると粘度が高くなるが、オルガノポリシロキサンやポリエーテル系重合体を添加することでゴムクラムの粘度が低下し、押出機の動力負荷を小

さくすることができる。これらオルガノポリシロキサンは、重合度3～10, 000のものが好ましく、メトキシ基、ヒドロキシル基、アミノ基、アルコキシ基、エポキシ基、カルボニル基、スルフィド基、スルホニル基、ニトリル基などの官能基を有することが好ましい。またポリエーテル系重合体は、主鎖にエーテル結合を有する重合体であり、例えば、アルキレンオキシド、エピハロヒドリン、不飽和エポキシドなどのオキシラン化合物の重合体であり、分子量100～10, 000, 000のものが好ましい。これらは単独で、あるいは2種類以上を組み合わせて使用することができる。

添加量は、押出機の動力の負荷を低減できる範囲で加えればよく、シリカ100重量部に対して0.1～50重量部の範囲が好ましい。添加方法は特に制限されず、押出機による乾燥工程までに添加できればどこでもよく、乾燥用押出機バレルから投入する方法、脱水後のクラムに添加する方法、脱水用押出機バレルから投入する方法、脱水前のクラムに添加する方法、共凝固工程で添加する方法、ゴムラテックスに予め添加する方法、シリカの水分散液に予め添加する方法などが挙げられる。精度よく添加するには共凝固前のゴムラテックスに予め添加するのが好ましい。

#### 【0044】

本発明においては、ゴム組成物にさらにシランカップリング剤を配合してもよい。シランカップリング剤を配合することで、補強性および低燃費性がさらに改善される。シランカップリング剤としては、例えば、ビニルトリエトキシシラン、 $\beta$ -（3, 4-エポキシシクロヘキシル）エチルトリメトキシシラン、N-（ $\beta$ -アミノエチル）- $\gamma$ -アミノプロピルトリメトキシシラン、ビス（3-（トリエトキシシリル）プロピル）テトラスルフィド、ビス（3-（トリエトキシリル）プロピル）ジスルフィドなど； $\gamma$ -トリメトキシシリルプロピルジメチルチオカルバミルテトラスルフィド、 $\gamma$ -トリメトキシシリルプロピルベンゾチアジルテトラスルフィドなどのテトラスルフィド類など；が挙げられる。これらのシランカップリング剤は、それぞれ単独で、あるいは2種以上を組み合わせて使用することができる。

#### 【0045】

これらのシランカップリング剤は、上記凝固工程の前後、脱水工程の前後等いずれで配合してもよく、具体的には、上記シリカ水分散液に予め配合する方法、カチオン性物質とシリカとの混合物に予め配合する方法、ゴムラテックスに配合する方法、共凝固時に配合する方法、脱水用押出機バレルに投入して配合する方法、脱水後のクラムに配合する方法などが挙げられる。また、後述するロールやバンパリーミキサーでの混練時に配合して混合してもよい。これら全ての段階で少量ずつ分割して混合してもよい。

シランカップリング剤は、上記オルガノポリシロキサン等と同様にゴム組成物の粘度を低下させる効果を有する。よって、脱水装置として上記の内部にスクリューを有する押出機を用いる場合には、その混練時の負荷を低減させて動力を減らすことができるため、脱水装置にゴムクラムを投入する前に配合しておくのが好ましい。

#### 【0046】

上記シランカップリング剤はそれぞれ単独で、あるいは2種類以上を組み合わせて使用することができる。シリカ100重量部に対するシランカップグ剤の配合量は、好ましくは0.1～20重量部、より好ましくは0.5～15重量部、最も好ましくは1～10重量部である。

#### 【0047】

本発明のシリカ含有ゴム組成物は、本発明の効果を損なわない範囲で、カーボンブラック等の補強剤；タルク、炭酸カルシウム、水酸化アルミニウム等の充填剤；老化防止剤；活性剤；可塑剤等の配合剤を適宜配合してもよい。

カーボンブラックとしては、例えば、ファーネスブラック、アセチレンブラック、サーマルブラック、チャンネルブラック、グラファイトなどを用いることができる。これらの中でも、特にファーネスブラックが好ましい。補強剤としては、カーボンブラック、カーボンブラック表面にシリカを担持させたカーボンーシリカデュアル・フェイズ・フィラーを配合してもよい。補強剤の総量は、ゴム100重量部に対し20～200重量部が好ましく、所望の濃度となるように用いればよい。また、本発明のシリカ含有ゴム組成物に用いたシリカと異なる比表面積や吸油量のシリカを配合してもよい。

## 【0048】

(架橋成形物)

本発明のシリカ含有ゴム組成物は、架橋剤を配合して架橋成形することにより特にタイヤ用として好適な架橋成形物とすることができます。架橋剤としては、例えば、粉末硫黄、沈降硫黄、コロイド硫黄、不溶性硫黄、高分散性硫黄などの硫黄；一塩化硫黄、二塩化硫黄などのハロゲン化硫黄；ジクミルパーオキシド、ジターシャリップチルパーオキシドなどの有機過酸化物；p-キノンジオキシム、p,p'-ジベンゾイルキノンジオキシムなどのキノンジオキシム；トリエチレンテトラミン、ヘキサメチレンジアミンカルバメート、4,4'-メチレンビス-o-クロロアニリンなどの有機多価アミン化合物；メチロール基をもったアルキルフェノール樹脂；などが挙げられる。これらの中でも、硫黄が好ましい。これらの架橋剤は、それぞれ単独で、あるいは2種以上を組み合わせて用いられる。架橋剤の配合量は、ゴム100重量部に対して、好ましくは0.3～1.0重量部、より好ましくは0.5～5重量部である。

## 【0049】

また、上記架橋剤に架橋促進剤や架橋活性化剤を併用することができる。架橋促進剤としては、N-シクロヘキシル-2-ベンゾチアゾールスルフェンアミド、N-t-ブチル-2-ベンゾチアゾールスルフェンアミド、N-オキシエチレン-2-ベンゾチアゾールスルフェンアミド、N-Oキシエチレン-2-ベンゾチアゾールスルフェンアミドなどのスルフェンアミド系架橋促進剤；ジフェニルグアニジン、ジオルトトリルグアニジン、オルトトリルビグアニジンなどのグアニジン系架橋促進剤；ジエチルチオウレアなどのチオウレア系架橋促進剤；2-メルカプトベンゾチアゾール、ジベンゾチアジルジスルフィド、2-メルカプトベンゾチアゾール亜鉛塩などのチアゾール系架橋促進剤；テトラメチルチウラムモノスルフィド、テトラメチルチウラムジスルフィドなどのチウラム系架橋促進剤；ジエチルジチオカルバミン酸ナトリウム、ジエチルジチオカルバミン酸亜鉛などのジチオカルバミン酸系架橋促進剤；イソプロピルキサントゲン酸ナトリウム、イソプロピルキサントゲン酸亜鉛、ブチルキサントゲン酸亜鉛などのキサントゲン酸

系架橋促進剤；などの架橋促進剤が挙げられる。これらの架橋促進剤は、それぞれ単独で、あるいは2種以上を組み合わせて用いられるが、スルフェンアミド系架橋促進剤を含むものが好ましい。架橋促進剤の配合量は、ゴム100重量部に対して、好ましくは0.3～1.0重量部、より好ましくは0.5～5重量部である。

#### 【0050】

架橋活性化剤としては、例えば、ステアリン酸などの高級脂肪酸や酸化亜鉛などを用いることができる。酸化亜鉛としては、表面活性の高い粒度5μm以下のものを用いるのが好ましく、粒度が0.05～0.2μmの活性亜鉛華や0.3～1μmの亜鉛華などを挙げることができる。また、酸化亜鉛は、アミン系の分散剤や湿潤剤で表面処理してあってもよい。これらの架橋活性化剤は、それぞれ単独で、あるいは2種以上を併用して用いることができる。架橋活性化剤の配合割合は、架橋活性化剤の種類により適宜選択される。高級脂肪酸の配合量は、ゴム100重量部に対して、好ましくは0.3～1.0重量部、より好ましくは0.5～5重量部である。酸化亜鉛の配合量は、ゴム100重量部に対して、好ましくは0.1～5重量部、より好ましくは0.5～2重量部である。

#### 【0051】

架橋方法は特に限定されず、架橋成形物の性状、大きさなどに応じて選択すればよい。金型中に架橋性ゴム組成物を充填して加熱することにより成形と同時に架橋してもよく、予め成形しておいた未加硫ゴム組成物を加熱して架橋してもよい。架橋温度は、好ましくは120～200℃、より好ましくは100～190℃、最も好ましくは120～180℃である。

#### 【0052】

本発明のシリカ含有ゴムゴム組成物は、例えば、トレッド、アンダートレッド、カーカス、サイドウォール、ビード部などのタイヤ用部材；ホース、窓枠、ベルト、靴底、防振ゴム、自動車部品、免震ゴムなどのゴム部材；耐衝撃性ポリスチレン、ABS樹脂等の樹脂強化ゴム部材；などに利用できる。なかでも、タイヤ用部材として好適であり、低燃費タイヤのタイヤトレッドとして特に好適である。

## 【0053】

## 【実施例】

本発明をさらに具体的に説明するために、以下に実施例および比較例を挙げて説明するが、本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。なお、特に示さない限り、「部」及び「%」は重量基準である。実施例および比較例における各種物性は、下記の方法により測定した。

## (物性評価)

(1) シリカの平均粒子径は、光散乱回折式の粒度分布測定装置（コールター社製、LS-230）を用いて測定した体積基準中位径の値を採用した。

(2 a) セチルトリメチルアンモニウムプロマイド (CTAB) の吸着による比表面積 (S<sub>CTAB</sub>) は、シリカ湿ケーキを乾燥器 (120°C) に入れて乾燥した後、ASTM D3765-92記載の方法に準じて得られた値を採用した。ただし、ASTM D3765-92記載の方法は、カーボンブラックの (S<sub>CTAB</sub>) を測定する方法なので、若干改良を加えた方法とした。すなわち、カーボンブラックの標準品であるITRB (83.0 m<sup>2</sup> / g) を使用せず、別途にCTAB標準液を調製し、これによってエアロゾルOT溶液の標定を行い、シリカ表面に対するCTAB 1分子あたりの吸着断面積を35平方オングストロームとしてCTABの吸着量から比表面積を算出した。これは、カーボンブラックとシリカとでは表面状態が異なるので、同一比表面積でもCTABの吸着量に違いがあると考えられるためである。

(2 b) 窒素吸着法による比表面積 (S<sub>BET</sub>) は、シリカ湿ケーキを乾燥器 (120°C) に入れて乾燥した後、マイクロメリティクス社製のアサップ2010を使用して、窒素吸着量を測定し、相対圧0.2における1点法の値を採用した。

## 【0054】

(3) 吸油量は、JIS K6220により求めた。

(4) 共重合体中のスチレン単位量は、JIS K6383 (屈折率法) に準じて測定した。

(5) シリカ含有率は、熱分析装置TG/DTA (セイコー電子工業製TG/

D T A 3 2 0 ) を用いて、乾燥試料の空気中での熱分解後の燃焼残分率及び 15 0 ℃までの重量減少率を測定し、下記式を用いて算出した。実施例では、ゴム 100 部に対する量（部、重量基準）に換算して記載した。測定条件は、空気中で昇温速度 20 ℃ / m i n 、到達温度 600 ℃での保持時間 20 分で行った。

$$\text{シリカ含有率 (\%)} = \frac{\text{燃焼残分率}}{[100 - (150^\circ\text{C} \text{までの重量減少率})]} \times 100$$

(6) 硬度は、 J I S K 6 2 5 3 に準じて、 D u r o - A 硬度計を用いて測定した。この特性は、基準サンプルを 100 とする指数で表示した。

(7) 100%、300% モジュラスは、 J I S K 6 2 5 1 の引張応力試験法により測定した。さらに 300% 伸張時応力 (M P a) と 100% 伸張時応力 (M P a) の比率を計算した。この特性は、基準サンプルを 100 とする指数（補強性指数）で表示した。これらの値は大きいほどシリカの分散が良好で機械的強度や補強性に優れることを示す。

#### 【0055】

(8)  $\tan \delta$  および  $G'$  (-10 ℃) は、レオメトリックス社製造 R D A - I I を用い、0.5% ねじれ、20 Hz の条件で -10 ℃ における  $\tan \delta$  および  $G'$  を測定した。この特性は、指数で表示した。この  $\tan \delta$  (-10 ℃) 値が大きい及び／または  $G'$  (-10 ℃) 値が小さいと湿潤路面でのグリップ性に優れることを示す。

(9)  $\tan \delta$  (60 ℃) は、レオメトリックス社製造 R D A - I I を用い、0.5% ねじれ、20 Hz の条件で 60 ℃ における  $\tan \delta$  を測定した。この特性は、指数で表示した。この  $\tan \delta$  (60 ℃) 値が小さいと低燃費性に優れることを示す。

(10) 弹性率のひずみ依存性は、レオメトリックス社製造 R D A - I I を用い、1 Hz の条件で、50 ℃ におけるねじれを 0.05% から 10% の範囲で測定した。10% ねじれでの  $G'$  の値と 0.1% ねじれでの  $G'$  の値の差を  $\Delta G'$  として求めた。この特性は、指数で表示した。この値が小さいとシリカの分散が良好で低燃費性に優れることを示す。

#### 【0056】

## (ゴム製造例1)

攪拌機付き耐圧反応器に脱イオン水200部、ロジン酸石鹼1.5部、脂肪酸石鹼2.1部、单量体として1,3-ブタジエン72部、スチレン28部、およびt-ドデシルメルカプタン0.20部を仕込んだ。反応器温度を10℃とし、重合開始剤としてジイソプロピルベンゼンハイドロパーオキサイド0.03部、ソディウム・ホルムアルデヒド・スルホキシレート0.04部を、および、エチレンジアミン四酢酸ナトリウム0.01部と硫酸第二鉄0.03部とを反応器に添加して重合を開始した。重合転化率が45%に達した時点で、t-ドデシルメルカプタン0.05部を添加して反応を継続させた。重合転化率が70%に達した時点で、ジエチルヒドロキシルアミンを0.05部添加して反応を停止させた。

## 【0057】

次に、未反応单量体を水蒸気蒸留により除去した後、重合体100部に対して、老化防止剤として、オクタデシル-3-(3,5-ジ-t-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート0.8部および2,4-ビス(n-オクチルチオメチル)-6-メチルフェノール0.12部を30%乳化水溶液にして添加し、重合体ラテックス(R1)を得た。次に、重合体ラテックス(R1)の一部を取り出し、硫酸でpH3~5になるように調整しながら、塩化ナトリウムにより、50℃で重合体ラテックスを凝固し、クラム状の重合体を得た。得られたクラム状の重合体を80℃の熱風乾燥機で乾燥し、固体ゴムを得た。得られたゴムのスチレン量は23.5%で、ムーニー粘度は52であった。

## 【0058】

## (ゴム製造例2)

反応器に仕込み又は添加する各成分の量を以下に変えたこと以外は、製造例1と同様の方法で重合反応を行った。1,3-ブタジエン57.5部、スチレン42.5部、t-ドデシルメルカプタン0.12部(最初の仕込量)、ジイソプロピルベンゼンハイドロパーオキサイド0.1部、ソディウム・ホルムアルデヒド・スルホキシレート0.06部、エチレンジアミン四酢酸ナトリウム0.014部、硫酸第二鉄0.02部。

## 【0059】

次に、未反応単量体を水蒸気蒸留により除去した後、重合体100部に対して、老化防止剤として、N-(1,3-ジメチルブチル)-N'-フェニル-p-フェニレンジアミン0.21部と2,2,4-トリメチル-1,2-ジハイドロクイノリン0.14部を60%乳化水溶液にして添加し、重合体ラテックス(R2)を得た。次に、重合体ラテックス(R2)の一部を取り出し、重合体ラテックス中の重合体100部に対して、伸展油としてEnerthene 1849A(ブリティッシュペトロリアム社製)を脂肪酸石鹼により66%乳化水溶液として37.5部を添加した。その後、これを硫酸でpH3~5になるように調整しながら、塩化ナトリウムにより、60℃で、伸展油を含む重合体ラテックスを凝固し、クラム状の重合体を得た。得られたクラム状の重合体を80℃の熱風乾燥機で乾燥し、固体ゴムを得た。得られたゴムのスチレン量は35.0%で、ムーン粘度は4.9であった。

## 【0060】

## (シリカ製造例1)

温度調節機付きの1m<sup>3</sup>の反応容器に、珪酸ナトリウム水溶液(SiO<sub>2</sub>濃度：10g/L、モル比：SiO<sub>2</sub>/Na<sub>2</sub>O=3.41)201Lを投入し、95℃に昇温した。次に、22%硫酸77Lと、珪酸ナトリウム水溶液(SiO<sub>2</sub>濃度：90g/L、モル比：SiO<sub>2</sub>/Na<sub>2</sub>O=3.41)455Lとを、同時に140分かけて投入した。10分間熟成後、22%硫酸16Lを15分で投入した。上記反応は反応液温度を95℃に保持し、反応液を常時攪拌しながら行い、最終的に反応液のpHが2.9のシリカスラリーを得た。これをフィルタープレスでろ過、水洗し、シリカ固体分が25%のシリカ湿ケーキ(A)を得た。得られたシリカ湿ケーキ(A)の一部を乾燥して得たシリカ粉末のBET比表面積(S<sub>BET</sub>)は121m<sup>2</sup>/g、CTAB比表面積(S<sub>CTAB</sub>)は110m<sup>2</sup>/g、吸油量は170ml/100gであった。

## 【0061】

## (シリカ製造例2)

珪酸ナトリウム水溶液の投入量を150Lとした以外は、製造例1と同じ反応

容器及び珪酸ナトリウム水溶液を用い、同じ温度まで昇温した。次に、22%硫酸と珪酸ナトリウム水溶液の投入量をそれぞれ78L及び461Lとし、これらの投入時間を190分とし、同じ時間の熟成後、22%硫酸の投入量を15Lとした以外は、製造例1と同様にして、pHが3.1のシリカスラリーを得た。製造例1と同様にして、シリカ固体分が27%のシリカ湿ケーキ（B）を得た。得られたシリカ湿ケーキ（B）の一部を乾燥して得たシリカ粉末のBET比表面積（ $S_{BET}$ ）は $100\text{m}^2/\text{g}$ 、CTAB比表面積（ $S_{CTAB}$ ）は $93\text{m}^2/\text{g}$ 、吸油量は $165\text{ml}/100\text{g}$ であった。

### 【0062】

#### （シリカ製造例3）

珪酸ナトリウム水溶液の投入量を201Lとした以外は、製造例1と同じ反応容器及び珪酸ナトリウム水溶液を用い、同じ温度まで昇温した。次に、反応液温度を90℃に保持した以外は、製造例1と同じ、22%硫酸と珪酸ナトリウム水溶液の投入量、及び投入時間とし、同じ時間の熟成後、同じ量の22%硫酸を投入して、pHが3.0のシリカスラリーを得た。製造例1と同様にして、シリカ固体分が25%のシリカ湿ケーキ（C）を得た。得られたシリカ湿ケーキ（C）の一部を乾燥して得たシリカ粉末のBET比表面積（ $S_{BET}$ ）は $135\text{m}^2/\text{g}$ 、CTAB比表面積（ $S_{CTAB}$ ）は $125\text{m}^2/\text{g}$ 、吸油量は $175\text{ml}/100\text{g}$ であった。

### 【0063】

#### （シリカ製造例4）

珪酸ナトリウム水溶液の投入量を224Lとし、90℃まで昇温した以外は、製造例1と同じ反応容器及び珪酸ナトリウム水溶液を用いた。次に、22%硫酸と珪酸ナトリウム水溶液の投入量をそれぞれ76L及び452Lとし、これらの投入時間を125分とし、同じ時間の熟成後、22%硫酸の投入量を17Lとし、反応液温度を90℃に保持した以外は、製造例1と同様にして、pHが3.2のシリカスラリーを得た。製造例1と同様にして、シリカ固体分が24%のシリカ湿ケーキ（D）を得た。得られたシリカ湿ケーキ（D）の一部を乾燥して得たシリカ粉末のBET比表面積（ $S_{BET}$ ）は $150\text{m}^2/\text{g}$ 、CTAB比表

面積 (S<sub>C TAB</sub>) は 138 m<sup>2</sup> / g、吸油量は 177 ml / 100 g であった。

### 【0064】

#### (シリカ製造例5)

珪酸ナトリウム水溶液の投入量を 305 L とし、80℃まで昇温した以外は、製造例1と同じ反応容器及び珪酸ナトリウム水溶液を用いた。次に、22%硫酸と珪酸ナトリウム水溶液の投入量をそれぞれ 75 L 及び 444 L とし、これらの投入時間を 90 分とし、同じ時間の熟成後、22%硫酸の投入量を 18 L とし、反応液温度を 80℃に保持した以外は、製造例1と同様にして、pHが3.2のシリカスラリーを得た。製造例1と同様にして、シリカ固形分が 24% のシリカ湿ケーキ (E) を得た。得られたシリカ湿ケーキ (E) の一部を乾燥して得たシリカ粉末の BET 比表面積 (S<sub>BET</sub>) は 300 m<sup>2</sup> / g、CTAB 比表面積 (S<sub>C TAB</sub>) は 275 m<sup>2</sup> / g、吸油量は 250 ml / 100 g であった。

### 【0065】

#### (シリカ水分散液製造例1)

上記シリカ製造例1で得られたシリカ湿ケーキ (A) に、シリカ濃度が 15% となるように純水を混合し、シリカに対して 1% のビス (3-(トリエトキシリル) プロピル) テトラスルフィドを 10% 水溶液として加え、温度 50℃ でホモジナイザーを用いて 10 分間攪拌した。次に、カチオン性高分子 (重量平均分子量が 2 万のポリジアリルメチルアンモニウムクロライド) の 3% 水溶液をシリカに対してカチオン性高分子が 3% となるように加え、ホモジナイザーを用いて 20 分間攪拌混合し、シリカ水分散液 (I) を得た。該水分散液の pH は 3.5 、シリカ濃度は 13% 、水分散液中のシリカの平均粒子径は 17 μm であった。

### 【0066】

#### (シリカ水分散液製造例2)

上記シリカ製造例2で得られたシリカ湿ケーキ (B) に、シリカ濃度が 15% となるように純水とカチオン性高分子 (重量平均分子量が 2 万のポリジアリルジメチルアンモニウムクロライド) の 3% 水溶液をシリカに対して 3% となるよう

に加え、ホモジナイザーを用いて20分間攪拌混合し、シリカ水分散液（II）を得た。該水分散液のpHは3.5、水分散液中のシリカの平均粒子径は16μmであった。

### 【0067】

#### (シリカ水分散液製造例3)

上記シリカ製造例3で得られたシリカ湿ケーキ（C）に、シリカ濃度が15%となるように純水とカチオン性高分子（製造例1と同じ）の3%水溶液をシリカに対してカチオン性高分子が3.5%となるように加えた以外は、製造例2と同様にして、シリカ水分散液（III）を得た。該水分散液のpHは3.4、水分散液中のシリカの平均粒子径は15μmであった。

### 【0068】

#### (シリカ水分散液製造例4)

シリカの製造例4で得られたシリカ湿ケーキ（D）に、シリカ濃度が15%となるように純水とカチオン性高分子（製造例1と同じ）の3%水溶液をシリカに対してカチオン性高分子が4%となるように加えた以外は、製造例2と同様にして、シリカ水分散液（IV）を得た。該水分散液のpHは3.4、水分散液中のシリカの平均粒子径は16μmであった。

### 【0069】

#### (シリカ水分散液製造例5)

シリカの製造例5で得られたシリカ湿ケーキ（E）に、シリカ濃度が15%となるように純水とカチオン性高分子（製造例1と同じ）の3%水溶液をシリカに対してカチオン性高分子が5%となるように加えた以外は、製造例2と同様にして、シリカ水分散液（V）を得た。該水分散液のpHは3.2、水分散液中のシリカの平均粒子径は14μmであった。

### 【0070】

#### (シリカとゴムの共凝固クラム製造例1)

ゴムの製造例1で得られたSBRラテックス（固形分23%）720部を純水2000部で希釈し、攪拌しながら50℃に昇温させた。次いで、上記希釈されたラテックスにシリカ水分散液（I）600部を攪拌下、添加してシリカとゴム

の混合物を生成させた。混合液のpHは7.5であった。次に、上記混合液に10%硫酸を添加しSBRラテックスを完全に凝固させ、シリカ含有ゴムの凝固クラム（A）を得た。混合液の最終的なpHは6.5であった。なお、混合液の温度は50℃に維持して行った。凝固クラムを水洗し40メッシュの金網で回収した。上記クラムを120℃で3時間乾燥し、その前後の重量減少率からクラムの含水率を測定した結果、61%であった。さらに、その乾燥物を用いてシリカ含有率を測定した結果、SBR100部に対して47部であった。

### 【0071】

（シリカとゴムの共凝固クラム製造例2）

シリカ水分散液を（II）520部とする以外は（シリカとゴムの共凝固クラム製造例1）と同様に実施し、シリカ含有ゴムの凝固クラム（B）を得た。混合液の最終的なpHは6.7であった。この凝固クラムを水洗し40メッシュの金網で回収した。クラムの含水率は58%であった。このクラムの一部を取り出し、乾燥させて、シリカ含有率を測定した結果、SBR100部に対して47部であった。

### 【0072】

（シリカとゴムの共凝固クラム製造例3）

ゴム製造例2で得られたSBRラテックス（固形分23%）720部と脂肪酸石鹼により伸展油Enerthene 1849A（ブリティッシュペトロリアム社製）62部とポリシロキサンFZ3704（日本ユニカー社製）5部とを66%乳化水溶液として混合した。この混合液を純水2000部で希釈し、60℃に昇温させた。次いで、上記希釈されたラテックスにシリカ水分散液（III）750部を攪拌下、添加して、次いで、上記混合液に10%硫酸を添加しSBRラテックスを完全に凝固させ、シリカ含有ゴムの凝固クラム（C）を得た。混合液の最終的なpHは6.8であった。なお、混合液の温度は60℃に維持して行った。この凝固クラムを水洗し40メッシュの金網で回収した。クラムの含水率は65%であった。このクラムの一部を取り出し、乾燥させて、シリカ含有率を測定した結果、SBR100部に対して68部であった。

### 【0073】

## (シリカとゴムの共凝固クラム製造例4)

シリカ水分散液を(IV)520部とし、ポリシロキサンを未添加とする以外は(シリカとゴムの共凝固クラムの製造例3)と同様に実施し、シリカ含有ゴムの凝固クラム(D)を得た。混合液の最終的なpHは6.6であった。この凝固クラムを水洗し40メッシュの金網で回収した。クラムの含水率は62%であった。このクラムの一部を取り出し、乾燥させて、シリカ含有率を測定した結果、SBR100部に対して47部であった。

## 【0074】

## (シリカとゴムの共凝固クラム製造例5)

シリカ水分散液を(V)とする以外は(シリカとゴムの共凝固クラムの製造例2)と同様に実施し、シリカ含有ゴムの凝固クラム(E)を得た。混合液の最終的なpHは6.6であった。この凝固クラムを水洗し100メッシュの金網で回収した。クラムの含水率は81%であった。このクラムの一部を取り出し、乾燥させて、シリカ含有率を測定した結果、SBR100部に対して46部であった。

## 【0075】

## (実施例1)

本実施例では、凝固クラムの脱水、乾燥を行う装置として、図1に示す押出機2を用いた。押出機2は、12個のバレルユニットで構成されるバレル4を有する。No.1～6のバレルユニットが脱水ゾーン、No.7～12のバレルユニットが乾燥ゾーンを構成する。No.1のバレルユニットは、シリカ含有ゴムクラムのスラリーが供給される供給ユニットである。No.3とNo.6のバレルユニットは、スラリーから脱水された水が排出される脱水ユニットであり、脱水スリット間隔は0.25mmである。No.8とNo.10のバレルユニットは、ゴムクラムに含まれる水分が加熱により揮散して除去されるペントスリットを有するペントユニットであり、ペントスリット間隔は2.0mmである。上記以外のバレルユニットは、円筒形状の標準ユニットである。バレル4のユニット構成を表1に示す。

【表1】

| ゾーン | ユニットNo. | ユニット長(mm) | 形式   |
|-----|---------|-----------|------|
| 脱水  | 1       | 195       | 供給   |
|     | 2       | 195       | 標準   |
|     | 3       | 195       | スリット |
|     | 4       | 195       | 標準   |
|     | 5       | 195       | 標準   |
|     | 6       | 195       | スリット |
| 乾燥  | 7       | 195       | 標準   |
|     | 8       | 195       | ペント  |
|     | 9       | 195       | 標準   |
|     | 10      | 195       | ペント  |
|     | 11      | 195       | 標準   |
|     | 12      | 195       | 標準   |

バレル4の内部には、2本のスクリュー（全長L=2, 340mm、外径D=56mm）6が平行に設けられている。スクリュー6の基端（図1では紙面方向に対して左側）には、これを駆動する駆動モータ（図示省略）が接続されており、これによりスクリュー6は回転駆動自在とされている。本実施例では、2本のスクリュー6を、互いに同方向に回転駆動させるとともに、一方のスクリュー6の山部を他方のスクリュー6の谷部に噛み合わせ、一方のスクリュー6の谷部を他方のスクリュー6の山部に噛み合わせるようにした。すなわち、同方向に回転する二軸噛合型のスクリューを用いた。

スクリュー6は、バレル4の内部に形成された上述した各ゾーンに対応する位置に配置された、脱水用スクリューブロックと乾燥用スクリューブロックとを有する。脱水用スクリューブロックと乾燥用スクリューブロックとは、2種類のスクリューエレメント（細ピッチ順送りスクリューエレメントA、粗ピッチ順送りスクリューエレメントB）、及び3種類のニーディングディスク（順送りニーディングディスクC、ニュートラルニーディングディスクD、及び逆送りニーディングディスクE）を適宜組み合わせて構成されている。ニーディングディスクは、ほぼ橒円形状のディスクプレートを角度をずらせて複数枚組み合わせた構成を有する。ディスクプレート1枚のみでは、送りに対してニュートラルであるが、複数枚のディスクプレートを角度をずらせて組み合わせることにより、順送りニーディングディスク、ニュートラルニーディングディスク、又は逆送りニーディングディスクとすることができます。ニュートラルニーディングディスクとは、複

数枚の軸方向に垂直のディスクプレートを90度ずらして軸方向に平行に形成したものである。圧縮の効果は、ピッチが同じであれば、B→A→C→D→Eの順に強くなる。

本実施例では、各ゾーンに対応する領域に、たとえば、次に示すスクリューエレメントおよびニーディングディスクが配置されたスクリュー6を用いた。

脱水ゾーン：BBBAABAABAAACAAABAAAB、

乾燥ゾーン：AAAEAAABAAABEAABAAABAAAB。

なお、使用したスクリューエレメントとニーディングディスクを表2に示す。

【表2】

|                  | 記号 | 長さ/ピッチ<br>(mm) | 回転方向 |
|------------------|----|----------------|------|
| 順送りスクリューエレメント    | A  | 45/45          | R    |
| 順送りスクリューエレメント    | B  | 60/60          | R    |
| 順送りニーディングディスク    | C  | 35/60          | R    |
| ニュートラルニーディングディスク | D  | 35/60          | N    |
| 逆送りニーディングディスク    | E  | 35/60          | L    |

なお、押出機2は、No. 12のバレルブロックの下流側には、脱水・乾燥後のシリカ含有ゴム組成物をストランド状などの所定形状で押し出すためのダイ8が接続されている。

本実施例では、押出機2のスクリュー6を250 rpmで回転させた。脱水ゾーンは115°C、乾燥ゾーンは160°Cに加熱し実施した。実施例作業前にNipol SBR1502(日本ゼオン社製)を用い運転を行い、押出機2の内部のクリーニングを実施した。ニーディングディスクに同SBRが付着していたが、そのまま以下の実施例作業を行った。

上記シリカとゴムの共凝固クラム製造例1で得られた凝固クラム(A)を、上記押出機2の供給口より投入し、上記条件のもと、脱水、乾燥させた。出口より排出したゴム組成物(A1)の温度は157°Cで、含水率は0.6%であった。排出時の形状は直径5mm程度、長さ20mm程度の紐状であった。クリーニングに用いたSBRの混入が無い部分で次の作業を行った。

### 【0076】

得られたゴム組成物(A1)を表3に示す配合量になるように、シランカップ

リング剤（S i 69、デグッサ社製）、パラフィンワックス、ステアリン酸、亜鉛華（粒度0.4 μm、亜鉛華#1：本荘ケミカル社製）、老化防止剤（ノクラック6C：大内新興社製）を50℃オープンロールで混合し、次いで、バンバリーミキサー（東洋精機製ラボプラスミル型式100C ミキサーライブB-250）を用いて2分間混練した。混練終了時の温度は150℃であった。次いで硫黄および架橋促進剤（CBS：N-シクロヘキシル-2-ベンゾチアジルスルフェンアミドとDPG：ジフェニルグアニジン）とを50℃のオープンロールで混練した後、シート状に取り出した。得られたゴム組成物を160℃で15分プレス加硫して試験片を作製し、各物性を測定した。結果を表4に示す。

### 【0077】

#### (比較例1)

凝固クラム（A）を80℃で熱風乾燥させ、ゴム組成物（A2）を含水率0.3%で得た。得られたゴム組成物（A2）を実施例1と同様に表3の配合で試験片を作製し、各物性を測定した。結果を表4に示す。

#### 【表3】

|              | (部) |
|--------------|-----|
| ゴム組成物(凝固クラム) | 148 |
| シランカップリング剤   | 1.2 |
| ステアリン酸       | 2.0 |
| パラフィンワックス    | 1.0 |
| 亜鉛華          | 3.0 |
| 老防           | 2.0 |
| 硫黄           | 1.8 |
| 促進剤CBS       | 1.7 |
| 促進剤DPG       | 0.9 |

#### 【表4】

| No.                 | 実施例1 | 比較例1 |
|---------------------|------|------|
| ゴム組成物(凝固クラム)        | A1   | A2   |
| $\tan \delta$ -10°C | 103  | 100  |
| G' -10°C            | 84   | 100  |
| $\tan \delta$ 60°C  | 85   | 100  |
| $\Delta G'$         | 65   | 100  |
| 硬度                  | 98   | 100  |
| 100%モジュラス           | 100  | 100  |
| 300%モジュラス           | 109  | 100  |
| 300%/100%モジュラス比     | 109  | 100  |

#### 【0078】

## (実施例 2)

凝固クラムの脱水、乾燥を行う装置として、スクリュー全長L = 890 mm、脱水ゾーン482 mm、脱水ゾーンでの圧縮比が1.45倍、スリット間隔0, 25 mmの一軸押出機を用いた。一軸押出し機のスクリューは100 rpmで回転させ、出口コーン開度（スクリューに装着したテーパープッシュとアウターケース出口間隔）を1.5 mmとし、脱水ゾーンを36 °Cに加熱し実施した。実施例作業前にNipol SBR1502（日本ゼオン社製）を用い運転を行い、押出し機内部のクリーニングを実施した。出口コーン部に同SBRが付着していたが、そのまま実施例作業を行った。

凝固クラム（B）を上記押出機供給口より投入し、上記条件のもと、脱水させた。出口より排出したゴム組成物（B1）の温度は74 °Cで、含水率は10.8 %であった。排出時の形状は直径5 mm程度、長さ20 mm程度の紐状であった。得られたゴム組成物（B1）を熱風乾燥させゴム組成物（B2）を含水率0.3 %で得た。クリーニングに用いたSBRの混入が無い部分で次の作業を行った。得られたゴム組成物（B2）を表5に示す配合量になるように、実施例1と同様に試験片を作製し、各物性を測定した。結果を表6に示す。

## 【0079】

## (比較例 2)

凝固クラム（B）を80 °Cで熱風乾燥させ、ゴム組成物（B3）を含水率0.4 %で得た。得られたゴム組成物（B3）を実施例2と同様に表5の配合で試験片を作製し、各物性を測定した。結果を表6に示す。

## 【表5】

|              | (部) |
|--------------|-----|
| ゴム組成物(凝固クラム) | 147 |
| シランカップリング剤   | 2.0 |
| ステアリン酸       | 2.0 |
| パラフィンワックス    | 1.0 |
| 亜鉛華          | 3.0 |
| 老防           | 2.0 |
| 硫黄           | 1.8 |
| 促進剤CBS       | 1.7 |
| 促進剤DPG       | 0.9 |

【表6】

| No.                 | 実施例2 | 比較例2 |
|---------------------|------|------|
| ゴム組成物(凝固クラム)        | B2   | B3   |
| $\tan \delta$ -10°C | 101  | 100  |
| G' -10°C            | 92   | 100  |
| $\tan \delta$ 60°C  | 90   | 100  |
| $1/G'$              | 78   | 100  |
| 硬度                  | 99   | 100  |
| 100%モジュラス           | 98   | 100  |
| 300%モジュラス           | 105  | 100  |
| 300%/100%モジュラス比     | 106  | 100  |

## 【0080】

## (実施例3)

実施例2で用いた一軸押出機を用いて、同様の手法にて凝固クラム(C)を脱水させた。出口より排出したゴム組成物(C1)の温度は77°Cで、含水率は16.2%であった。排出時の形状は直径5mm程度、長さ20mm程度の紐状であった。得られたゴム組成物(C1)を実施例1で用いた二軸押出し機を用いて乾燥させた。次のようにスクリューエレメントおよびニーディングディスクを配置したスクリューを用い、脱水ゾーンでゴム組成物(C1)に負荷をかけないようし、実質的に乾燥操作のみ行うようにした。

脱水ゾーン：B B B A A B B B B B A A A A B B B

乾燥ゾーン：A A A D A A A B A A A B E A A B A A A B A A A B

押出機のスクリューは250 rpmで回転させた。脱水ゾーンは115°C、乾燥ゾーンは145°Cに加熱し実施した。実施例1と同様に乾燥を行った。出口より排出したゴム組成物(C2)の温度は148°Cで、含水率は0.3%であった。排出時の形状は直径5mm程度、長さ20mm程度の紐状であった。クリーニングに用いたSBRの混入が無い部分で次の作業を行った。得られたゴム組成物(C2)を表7に示す配合量になるように、実施例1と同様に試験片を作製し、各物性を測定した。結果を表8に示す。

## 【0081】

## (比較例3)

凝固クラム(C)を80°Cで熱風乾燥させ、ゴム組成物(C3)を含水率0.4%で得た。得られたゴム組成物(C3)を実施例3と同様に表7の配合で試験

片を作製し、各物性を測定した。結果を表8に示す。

【表7】

|              | (部)   |
|--------------|-------|
| ゴム組成物(凝固クラム) | 210.5 |
| シランカップリング剤   | 2.0   |
| ステアリン酸       | 2.0   |
| パラフィンワックス    | 1.0   |
| 亜鉛華          | 3.0   |
| 老防           | 2.0   |
| 硫黄           | 1.8   |
| 促進剤CBS       | 1.7   |
| 促進剤DPG       | 1.6   |

【表8】

| No.                 | 実施例3 | 比較例3 |
|---------------------|------|------|
| ゴム組成物(凝固クラム)        | C2   | C3   |
| $\tan \delta$ -10°C | 102  | 100  |
| G' -10°C            | 82   | 100  |
| $\tan \delta$ 60°C  | 87   | 100  |
| $\Delta G'$         | 63   | 100  |
| 硬度                  | 98   | 100  |
| 100%モジュラス           | 99   | 100  |
| 300%モジュラス           | 109  | 100  |
| 300%/100%モジュラス比     | 110  | 100  |

## 【0082】

## (実施例4)

凝固クラム（D）を50°Cのオープンロールにて、間隙3mmとし、8回通すことで脱水を行った。得られたシート状のゴム組成物（D1）の含水率は4.9%であった。得られたゴム組成物（D1）を熱風乾燥させ、ゴム組成物（D2）を含水率0.7%で得た。得られたゴム組成物（D2）を表9に示す配合量になるように、カーボンブラック（シート7HM、東海カーボン社製）、シランカップリング剤（Si69、デグッサ社製）、パラフィンワックス、ステアリン酸、亜鉛華（粒度0.4μm、亜鉛華#1：本荘ケミカル社製）、老化防止剤（ノクラック6C：大内新興社製）をバンバリーミキサー（東洋精機製ラボプラスミル型式100C ミキサーティプB-250）を用いて2分間混練した。混練終了時の温度は150°Cであった。次いで硫黄および架橋促進剤（N-シクロヘキシル-2-ベンゾチアジルスルフェンアミドとジフェニルグアニジン）とを50°Cのオープンロールで混練した後、シート状に取り出した。得られたゴム組成物

を160℃で15分プレス加硫して試験片を作製し、各物性を測定した。結果を表10に示す。

### 【0083】

(比較例4)

凝固クラム（D）を80℃で熱風乾燥させ、ゴム組成物（D3）を含水率0.6%で得た。得られたゴム組成物（D3）を実施例4と同様に表9の配合で試験片を作製し、各物性を測定した。結果を表10に示す。

### 【表9】

|              | (部)   |
|--------------|-------|
| ゴム組成物(凝固クラム) | 184.5 |
| カーボンブラック     | 23    |
| シランカップリング剤   | 3.5   |
| ステアリン酸       | 2.0   |
| パラフィンワックス    | 1.0   |
| 亜鉛華          | 3.0   |
| 老防           | 2.0   |
| 硫黄           | 1.8   |
| 促進剤CBS       | 1.7   |
| 促進剤DPG       | 0.9   |

### 【表10】

| No.                 | 実施例4 | 比較例4 |
|---------------------|------|------|
| ゴム組成物(凝固クラム)        | D2   | D3   |
| $\tan \delta$ -10°C | 101  | 100  |
| G' -10°C            | 96   | 100  |
| $\tan \delta$ 60°C  | 97   | 100  |
| $\Delta G'$         | 90   | 100  |
| 硬度                  | 100  | 100  |
| 100%モジュラス           | 101  | 100  |
| 300%モジュラス           | 104  | 100  |
| 300%/100%モジュラス比     | 103  | 100  |

### 【0084】

(比較例5)

実施例2で用いた一軸押出機を用いて、同様の手法にて凝固クラム（E）を投入した。出口より排出したゴム組成物（E1）の温度は34℃で、含水率は7.9%であり、その形状はペースト状となった。十分に脱水されなかったことから物性測定を実施しなかった。

### 【0085】

**(考察)**

以上、実施例1～4より、本発明の圧縮機能を有する脱水装置で脱水して得たシリカ含有ゴム組成物は、 $\tan \delta$  (-10°C) 値が大きく、 $G'$  (-10°C) 値が小さいことから、圧縮機能を有さない脱水方式である比較例に対し、湿潤路面でのグリップ性に優れることが分かる。また、 $\tan \delta$  (60°C)、 $\Delta G'$  が比較例に対し小さく、シリカ分散性に優れ、低燃費性に優れることが分かる。また、300%モジュラスが大きく、その100%モジュラスとの比が比較例に対し大きくなることから、シリカ分散性に優れ、補強性に優れることが分かる。さらに、乾燥工程へも圧縮機能を有する乾燥装置を用いることで、これらの特性がさらに良好となることが分かる。

**【発明の効果】**

以上説明してきたように、本発明によれば、シリカの分散性が高められたシリカ含有ゴム組成物、該ゴム組成物の架橋成形物、及び該ゴム組成物の製造方法を提供することができる。

**【図面の簡単な説明】**

【図1】 図1は本実施例で用いた、凝固クラムの脱水、乾燥を行う装置の説明図である。

**【符号の説明】**

2…押出機 4…バレル 6…スクリュー、8…ダイ

【書類名】 図面

【図 1】

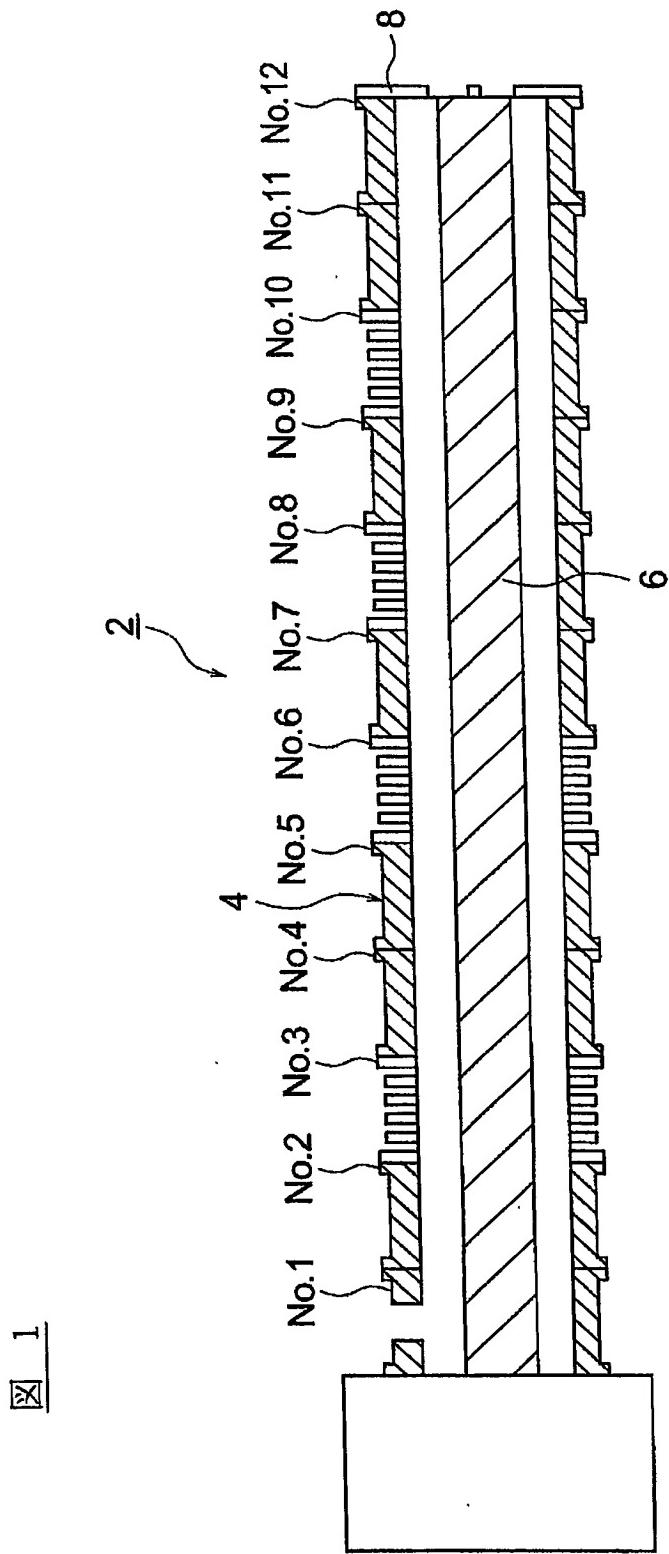


図 1

【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 シリカの分散性が高められたシリカ含有ゴム組成物を提供する。

【解決手段】 ゴムラテックスとシリカとの混合物を凝固して得られるシリカ含有ゴムクラムのスラリーを、圧縮機能を有する脱水装置で脱水した後に、乾燥して成るシリカ含有ゴム組成物。

【選択図】 なし

## 認定・付加情報

|         |                 |
|---------|-----------------|
| 特許出願の番号 | 特願 2003-188331  |
| 受付番号    | 50301092910     |
| 書類名     | 特許願             |
| 担当官     | 兼崎 貞雄 6996      |
| 作成日     | 平成 15 年 7 月 7 日 |

## &lt;認定情報・付加情報&gt;

## 【特許出願人】

|          |                         |
|----------|-------------------------|
| 【識別番号】   | 000229117               |
| 【住所又は居所】 | 東京都千代田区丸の内 2 丁目 6 番 1 号 |
| 【氏名又は名称】 | 日本ゼオン株式会社               |

## 【特許出願人】

|          |                   |
|----------|-------------------|
| 【識別番号】   | 000003182         |
| 【住所又は居所】 | 山口県周南市御影町 1 番 1 号 |
| 【氏名又は名称】 | 株式会社トクヤマ          |

## 【代理人】

|          |  |
|----------|--|
| 【識別番号】   | 100097180                                    |
| 【住所又は居所】 | 東京都千代田区猿楽町 2 丁目 1 番 1 号 桐山ビル<br>前田・西出国際特許事務所 |
| 【氏名又は名称】 | 前田 均   |

## 【代理人】

|          |  |
|----------|--|
| 【識別番号】   | 100099900                                    |
| 【住所又は居所】 | 東京都千代田区猿楽町 2 丁目 1 番 1 号 桐山ビル<br>前田・西出国際特許事務所 |
| 【氏名又は名称】 | 西出 真吾  |

## 【選任した代理人】

|          |  |
|----------|--|
| 【識別番号】   | 100111419                                    |
| 【住所又は居所】 | 東京都千代田区猿楽町 2 丁目 1 番 1 号 桐山ビル<br>前田・西出国際特許事務所 |
| 【氏名又は名称】 | 大倉 宏一郎                                       |

## 【選任した代理人】

|          |                              |
|----------|------------------------------|
| 【識別番号】   | 100117927                    |
| 【住所又は居所】 | 東京都千代田区猿楽町 2 丁目 1 番 1 号 桐山ビル |
| 【氏名又は名称】 | 佐藤 美樹                        |

特願 2003-188331

出願人履歴情報

識別番号 [000229117]

1. 変更年月日 1990年 8月22日

[変更理由] 新規登録

住所 東京都千代田区丸の内2丁目6番1号  
氏名 日本ゼオン株式会社

特願 2003-188331

出願人履歴情報

識別番号

[000003182]

1. 変更年月日 2003年 4月23日

[変更理由] 住所変更

住 所 山口県周南市御影町1番1号  
氏 名 株式会社トクヤマ